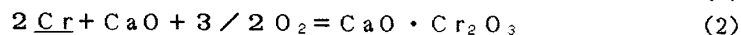


(236) 含クロム溶鉄と石灰系スラグの脱りん反応の熱力学

東京大学大学院
東京大学工学部

滝口 新市
○ 佐野 信雄

緒言： 石灰系フラックスを用いて含クロム鉄を酸化脱りんする場合、 $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成により(2)式の通り溶鉄中クロム濃度によって決定される酸素分圧によって(1)式の脱りんの上限が規定される。本研究では(2)式の ΔG° を測定することにより、この限界値を検討するとともに、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ スラグと炭素飽和含クロム鉄間の平衡りん分配比を測定した。

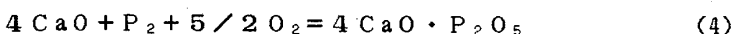


$$\Delta G^\circ = RT \ln (a_{\text{Cr}}^2 \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^{3/2}) \quad (3)$$

実験方法： I) (2)式の ΔG° の測定 CaO 坩堝(吉沢石灰工業製)中で溶融Ni-Cr合金と $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を CO-CO_2 混合ガス雰囲気下で平衡させ、合金中のCr濃度を定量した。Ni中 $\text{Cr}_{(s)}$ の活量係数 $\gamma_{\text{Cr}}^{(1)}$ ($=0.421$ at 1600°C)を用いて a_{Cr} を定め、(3)式に従って ΔG° を求めた。

II) 含クロム溶鉄の脱りん 黒鉛坩堝中でFe-Cr-C合金と CaO 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和の $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ スラグを CO 1気圧下、 1300°C で溶融平衡させ、平衡りん分配比 $L_p \equiv (\text{wt}\% \text{P}) / [\text{wt}\% \text{P}]$ のクロム濃度依存性を調べた。また同スラグに Na_2O を少量添加し、その L_p に及ぼす影響を調べた。

実験結果及び考察： Fig.1に(2)式の ΔG° の温度依存性を示す。 $(\Delta G^\circ = -322,600 + 82.31T \pm 2,500 \text{ cal/mol})$ 1300°C 、 CO 1気圧下での L_p とクロム濃度の関係をFig.2に示す。クロム濃度の上昇に伴い L_p が減少した。これは後述する様にクロムによってメタル中りんの活量係数が下がるためである。このスラグを用いて P_{O_2} が CaO 飽和条件下メタル中クロムと $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ によって規定される上限にあるときの L_p を(2)式の ΔG° を使うことによって計算しFig.2に同時に示した。 CaO 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和の $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ スラグのりん酸塩キャパシティー $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は 1300°C で $10^{25.7}$ と測定されている³⁾。上記のスラグに Na_2O を数wt%添加したところFig.3に示すように $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が増大し、 L_p が飛躍的に向上した。一方、 1600°C においてFe-Cr合金と $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を CaO 坩堝内で平衡させる実験を行い、合金中のクロム濃度、りん濃度から $e_{\text{P}}^{\text{Cr}} = -0.030$ を得た。この値についてはFrohbergら⁴⁾が -0.030 、山田ら⁵⁾が -0.018 、またSchenckら⁶⁾が 0.087 と報告しているが、本研究の結果はFrohbergらと一致している。また(4)式の ΔG° として -367 kcal/mol (1600°C)を得たが、溶鉄の脱りん平衡を直接測定した荒谷ら⁷⁾による -297 kcal/mol とはかなりの相違がある。



参考文献： 1)井上明彦：東京大学工学部卒業論文(1986)，
2)J.Havlica, Z.Pánek：Silikáty 1(1977)P.13， 3)村木峰男，
佐野信雄：鉄と鋼71(1985)P.693， 4)M.Frohberg, J.Elliott，
H.Hadrys：Arch.Eisenhüttenwes.39 (1968)P.587， 5)山田啓作，
加藤栄一：鉄と鋼65(1979)P.273， 6)H.Schenck, E.Steinmetz，
H.Gitizad：Arch.Eisenhüttenwes.40(1969)P.597， 7)荒谷復夫，
大森康男，三本木貢治：鉄と鋼54(1968)P.143

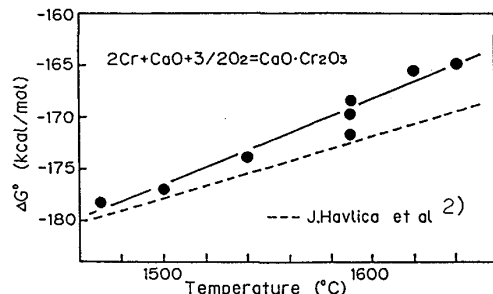


Fig.1 Relationship between temperature and ΔG° for Eq.(2)

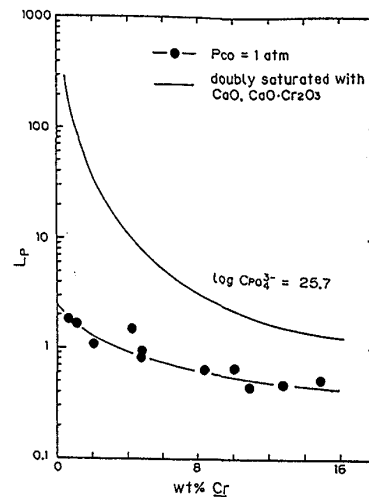


Fig.2 Relationship between L_p and Cr content in carbon-saturated iron at 1300°C equilibrated with $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ melts doubly saturated with CaO and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

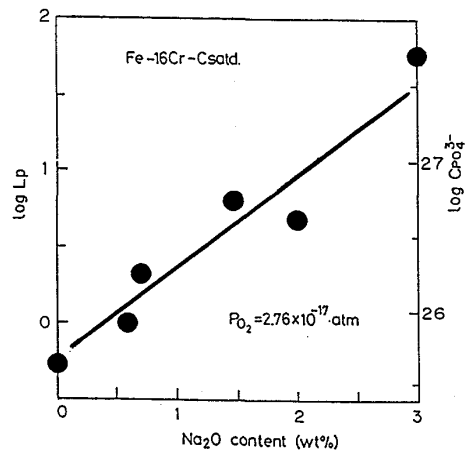


Fig.3 Relationship between $\log L_p$ and Na_2O content in carbon-saturated iron at 1300°C equilibrated with $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ melts doubly saturated with CaO and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$